

## **Untersuchung der Emissionen eines Laserdruckers in der Prüfkammer und am Arbeitsplatz - Ergänzende Materialien**

B. Varnskühler, U.E.A. Fittschen, H. Georg, A. Goebel, M. Wesselmann

### **a) Beurteilung der nach RAL-UZ 171 zulässigen UFP-Emission**

Die für den „Blauen Engel“ erlaubten 1 - 2 Milliarden UFP pro gedruckter Seite erscheinen zunächst erschreckend, weil wir aus unserem makroskopischen Erfahrungsbereich gewohnt sind, die Dimension einer Milliarde als unvorstellbar groß zu erleben. Sie ist jedoch gar nicht so ungewöhnlich, wie es uns scheinen mag, denn in der mikroskopischen Welt der UFP hat man es fast grundsätzlich mit enorm großen Zahlen zu tun. In einem Kubikmeter Luft sind etwa  $10^{25}$  Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle enthalten, die ungefähr  $10^8$  Mal kleiner sind als UFP mit einem Durchmesser von 50 nm. Dieses Größenverhältnis wiederum bedeutet, dass in einem Kubikmeter Luft, in dem sich 1 Milliarde UFP befinden, auf einen Volumenanteil UFP etwa 100 Millionen Volumenanteile Luftmoleküle kommen. Es handelt sich also immer noch um eine recht hohe Verdünnung. In der relativ sauberen Nordseeluft in Wilhelmshaven wurde (s. Bild 6) durchschnittlich eine Außenluftbelastung von etwa 4000 UFP/ml gemessen. Dies entspricht 4 Milliarden UFP pro  $m^3$ . Der Mensch atmet pro Tag etwa  $10 m^3$  Luft. Jeden einzelnen Tag bedeutet dies für jeden Menschen bei relativ sauberer Luft etwa 40 Milliarden eingeatmete ultrafeine Partikel und  $10^{17}$  Milliarden eingeatmete Luftmoleküle.

### **b) Messmethoden**

VOC: Bei einem Volumenstrom von 100 ml/min (Experimente 2 und 3) bzw. 200 ml/min (Experiment 1) wurden 2 l (Experiment 2), 3 l (Experiment 3) bzw. 4 l (Experiment 1) Kammer- bzw. Raumluft über Tenax TA geführt. Die adsorbierten Stoffe wurden anschließend thermisch desorbiert und mit Gaschromatographie und anschließender Massenspektrometrie (GC-MS) gegen internen Standard oder durch Vergleich mit 2 (Experiment 1) bzw. 3 (Experiment 2 und 3) Spektrenbibliotheken identifiziert und quantifiziert.

SVOC: In Experiment 2 wurden die mit sichtbarem Niederschlag beladenen Segmente der Aluminiumwafer in vorgereinigte Thermodesorptionsröhrchen überführt und im Heliumstrom in 10 Minuten bei 280°C ausgeheizt. Das beladene Trägergas wurde durch eine auf -80°C gekühlte, mit Tenax TA bepackte Kühlfalle geführt.

Nach Beendigung der Ausheizphase wurde die Kühlfalle ballistisch auf 300°C erhitzt. Die thermisch desorbierten SVOC wurden mit GC-MS gegen internen Standard oder durch Vergleich mit 3 Spektrenbibliotheken identifiziert und quantifiziert.

Aldehyde und Ketone: In den Experimenten 2 und 3 wurden jeweils 75 l Raumluft bei einem Volumenstrom von 1,5 l/min über mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin dotiertes Silicagel (Supelco, Bellefonte, Pennsylvania, USA) geführt. Die absorbierten Substanzen wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone nach Elution mit Acetonitril durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) identifiziert und quantifiziert.

VOC in Materialproben: in den Experimenten 2 und 3 wurde jeweils ein Aliquot des Probenmaterials in einem kleinen Prüfraum auf 60°C temperiert. Dabei wurde in einem Zeitraum von 2 Stunden gereinigte Luft über die Probe geführt. Die freigesetzten Substanzen wurden auf Tenax TA angereichert, anschließend thermisch desorbiert und mit GC-MS gegen internen Standard oder durch Vergleich mit 3 Spektrenbibliotheken identifiziert und quantifiziert.

Metalle im Staub (Experiment 2) sowie im Toner: Das homogenisierte Probenmaterial wurde im Mikrowellengerät in Hochdruckgefäßen mit Salpetersäure aufgeschlossen. Die gelösten Metalle wurden anschließend massenspektrometrisch mit induziert gekoppeltem Plasma (ICP-MS) unter Verwendung von Rhodium und Rhenium als internen Standards identifiziert und quantifiziert.

Größenselektive Partikelsammlung (Experiment 2): Die in der Raumluft vorhandenen Partikel wurden mit einem modifizierten Berner Niederdruck-Impaktor (Hauke KG, Gmunden, Österreich) gesammelt, mit dem Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von 10 nm bis 16 µm aufgefangen werden können. Auf den Böden der eingesetzten Impaktorstufen (10 nm - 130 nm, 130 nm - 2 µm und 2 µm - 16 µm) befanden sich jeweils 2 gereinigte Wafer aus Silicium und 2 gereinigte Aluminiumwafer, auf denen sich die Partikel der jeweiligen Größenklasse in kreis- bis ringförmigen Flecken ablagerten. Die Siliciumwafer dienten der Elementanalyse mit Röntgenmethoden, die Aluminiumwafer der Analyse der in den Partikeln enthaltenen SVOC mit GC-MS. Zur Probenahme wurde die Raum- bzw. Außenluft jeweils etwa eine Stunde lang mit einem Volumenstrom von 1,8 m<sup>3</sup>/h durch den Impaktor gesaugt.

Elemente in Impaktorproben (Experiment 2): Die Gesamt-Elementgehalte der Proben wurden durch Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) (TXRF 8030C, Atomika, Oberschleissheim) nach Anregung durch die Mo-K $\alpha$ -Linie (17,4 keV) unter Berücksichtigung der vom Hersteller angegebenen Referenzintensitäten durch Vergleich der Intensitäten gegen einen internen Standard nach dem von Fittschen et al. entwickelten Verfahren [1, 2] bestimmt. Bei diesem Verfahren wird der interne Standard mit einem modifizierten Tintenstrahldrucker als Picolitertropfen einer Maßlösung in unmittelbarer Nähe der zu untersuchenden Probe auf den Wafer gedruckt. Die Elementzusammensetzung einzelner Partikel wurde im Rasterelektronenmikroskop (Leo Gemini 1530, Carl Zeiss SMT, Oberkochen) durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX, Anregungsspannung 10 kV) untersucht. Wegen der Siliciumwafer als Unterlage war eine Bestimmung von Silicium in den Proben nicht möglich.

Morphologie des Toners (Experiment 2): Das Tonerpulver wurde im Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Digital Scanning Microscope DSM 950, Carl Zeiss AG, Oberkochen) mit EDX (DeltaPlus, Kevex Instruments Inc., Middleton, Wisconsin, USA) untersucht.

Ozon: Im Experiment 1 wurde während der gesamten Prüfung kontinuierlich die Ozonkonzentration der Prüfkammerluft mit einem Ozon-Analysator (3010, UPM, Bad Nauheim) bestimmt.

Staub: In Experiment 1 wurden während der Druck- und Nachlaufphase über 55,67 Minuten insgesamt 3,71 m<sup>3</sup> Prüfkammerluft über zuvor konditionierte Glasfaserfilter geführt; die aufgefangene Staubmasse wurde gravimetrisch durch Differenzwägung (Waage SE2-F, Sartorius, Göttingen) bestimmt.

PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub>: In Experiment 2 und 3 wurden die Partikelanzahlkonzentrationen der Raumluft in 6 Größenklassen von 300 nm bis 10  $\mu$ m mit optischen Partikelzählern (AeroTrak 8220, TSI Inc., Shoreview, Minnesota, USA) gemessen. Aus den gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen wurden mit einem Verfahren, das von Wesselmann et al. durch gravimetrische Vergleichsreihen entwickelt wurde [3], Massenkonzentrationen berechnet.

UFP: Die Partikelanzahlkonzentration wurde in Experiment 1 mit einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC) (5412, Grimm Aerosol Technik, Ainring) in einem Größenbereich von 4 nm bis 3  $\mu$ m und in Experiment 2 und 3 mit Kondensationspartikelzählern (P-Trak 8525, TSI Inc., Shoreview, Minnesota, USA) in einem Größenbereich von 20 nm bis 1  $\mu$ m gemessen.

CO<sub>2</sub>: Im Experiment 3 wurde die CO<sub>2</sub>-Konzentration der Raumluft kontinuierlich mit einem CO<sub>2</sub>-Monitor (LUQA IAQ, ELK GmbH, Krefeld) aufgezeichnet.

Um einen möglichen Einfluss des verwendeten Papiers auf die Raumluftbelastung im Druckbetrieb zu ermitteln, wurde das Experiment mit 3 verschiedenen Papierfabrikaten (Papier 2: Marken-Recyclingpapier ≠ Originalpapier der Bundesbehörde, aus der die untersuchten Drucker stammten, Papier 3: Markenpapier weiß, Papier 4: no-name-Papier weiß) durchgeführt.

Für die Experimente 1 und 3 wurde derselbe Drucker benutzt. Im Experiment 2 musste aus organisatorischen Gründen ein anderer Drucker des gleichen Typs untersucht werden. Bei allen Experimenten wurden die genutzten Papiere einseitig mit der standardisierten Druckvorlage nach DIN 33870 mit 5% Deckung gemäß Anhang S-M der RAL-UZ 171 [10] bedruckt.

### c) Ergänzende Ergebnisse im Experiment 1

Tabelle 1: VOC - Raumluftgehalte Experimente 1 und 2

Substanz	Experiment 1	Experiment 2	
		[µg/m <sup>3</sup> ]	
	RAL-UZ 171	Ausgangsbelastung	Druck Papier 1
n-Tridecan	3	<	<
n-Tetradecan	3	1	1
n-Pentadecan	4	1	1
n-Hexadecan	8	1	1
<b>Σ Alkane*</b>	<b>n</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
Benzol	0,5	1	1
Toluol	n	5	5
m-/p-Xylol	n	2	2
o-Xylol	n	1	1
Styrol	3	1	1
<b>Σ Aromaten*</b>	<b>n</b>	<b>13</b>	<b>13</b>
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	9	1	1
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	4	129	88
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	5	n	n
<b>Σ Siloxane*</b>	<b>n</b>	<b>131</b>	<b>90</b>
1-Butanol	19	20	14
2-Ethyl-1-hexanol	44	2	3
<b>Σ Alkohole*</b>	<b>n</b>	<b>24</b>	<b>18</b>

Methacrylsäuremethylester	3	<	<
<b>Σ Ester einwertiger Alkohole*</b>	<b>n</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
n-Pentanal	5	2	2
n-Hexanal	93	7	6
n-Heptanal	4	2	2
n-Octanal	6	3	3
n-Nonanal	12	9	8
n-Decanal	2	6	5
Benzaldehyd	8	7	8
<b>Σ höhere Aldehyde*</b>	<b>n</b>	<b>40</b>	<b>38</b>
Ethylenglycol	n	<	<
1,2-Propylenglycolmonomethylether	n	3	3
<b>Σ Glycole, Glycolether, Glycolester*</b>	<b>n</b>	<b>28</b>	<b>30</b>
3-Octen-2-on	3	≠	≠
Acetophenon	4	2	3
2,6-Di-t-butyl-1,4-benzochinon	3	≠	≠
<b>Σ Terpene*</b>	<b>n</b>	<b>20</b>	<b>27</b>
<b>TVOC*</b>	<b>282</b>	<b>330</b>	<b>250</b>

Erläuterungen:

\* : in der Summe sind weitere nicht einzeln aufgeführte Verbindungen enthalten

n : im Analysenbericht des Labors keine Angaben;

Einzelstoffe: im Full-scan-Chromatogramm nachgewiesen

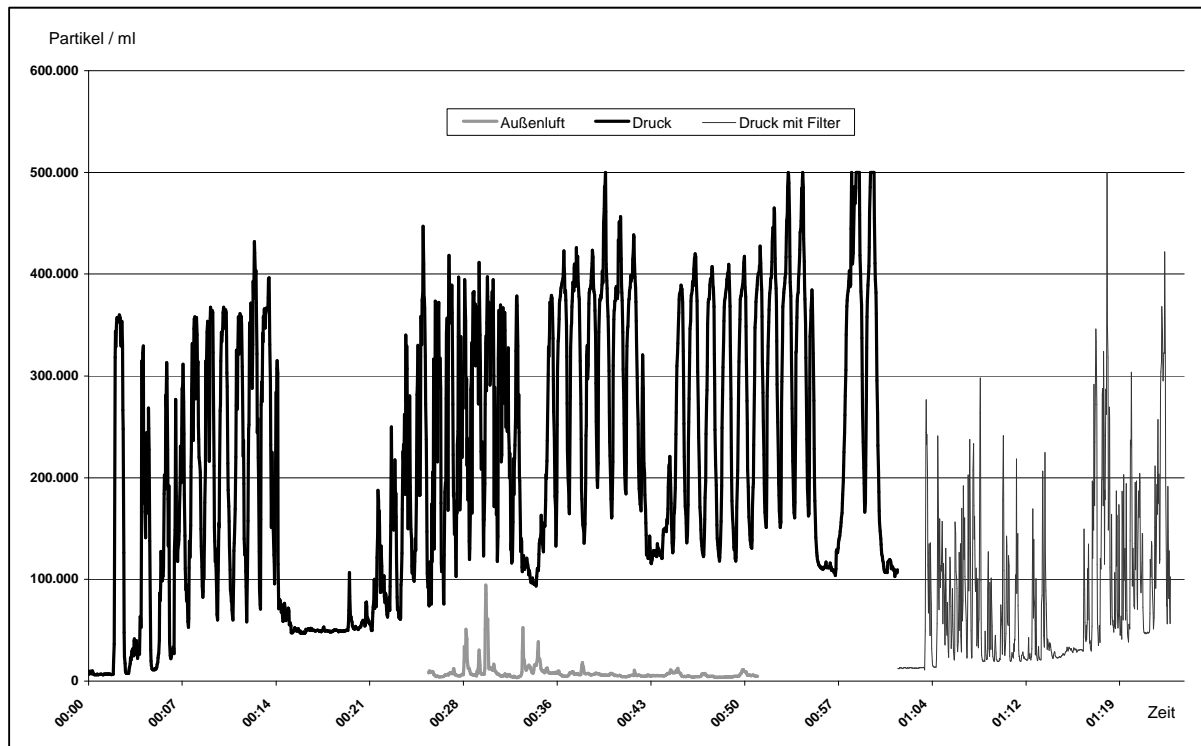
< : unterhalb der Bestimmungsgrenze

≠ : auch im Full-scan-Chromatogramm nicht nachgewiesen

In Tabelle 1 sind die einzeln nachgewiesenen VOC aufgeführt. Auffällig sind die Befunde von  $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$  2-Ethylhexanol und  $93 \mu\text{g}/\text{m}^3$  n-Hexanal. Beide Stoffe, besonders aber n-Hexanal, sind sowohl im Toner als auch im Papier 1 in signifikanten Mengen enthalten (s. Tabelle 5). Gleiches gilt für die weiteren gefundenen höheren Aldehyde, die insgesamt mit  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  den größten Teil der in der Prüfkammer gefundenen VOC ausmachen. Höhere Aldehyde sind generell recht geruchsintensive Substanzen. Sie könnten durchaus mit für den charakteristischen Geruch verantwortlich sein, der häufig beim Drucken und Kopieren wahrgenommen und oft als „Ozongeruch“ gedeutet wird. Dieser typische Geruch wurde auch in den Realraumexperimenten 2 und 3 wahrgenommen. Er kann nicht von Ozon verursacht sein, da Experiment 1 gezeigt hat, dass dieser Drucker praktisch kein Ozon emittiert. Interessant, wenn auch sehr klein, ist der Befund an 2,6-Di-t-butyl-1,4-benzochinon. Dieser Stoff ist das Oxidationsprodukt von 2,6-Di-t-butyl-p-kresol (auch: Butylhydroxytoluol, BHT), das als Antioxidans in Kunststoffen, aber auch unter der Bezeichnung E 321 in Lebensmitteln eingesetzt wird. Im Prüfkammerexperiment könnte es eventuell aus den Kunststoffen des Druckergehäuses freigesetzt worden sein.

In den Experimenten 2 und 3 wurde 2,6-Di-t-butyl-1,4-benzochinon nicht in der Raumluft gefunden (s. Tabellen 1 und 7). Weder im Toner noch in den verwendeten Papieren waren dieser Stoff oder sein Vorläufer BHT enthalten (s. Tabelle 5).

#### d) Ergänzende Ergebnisse für feine und ultrafeine Partikel, Experiment 2



**Bild 1: Vergleich UFP Innenraumluft / Außenluft Experiment 2, Messung unmittelbar am Drucker ohne und mit Filter**

Im Experiment 2 bestätigte die Messung direkt an der Lüfteröffnung des Druckers die sehr hohen UFP-Emissionen (s. Bild 1). Jeder einzelne Druckauftrag erzeugte kurzzeitig bis zu 400000 UFP/ml, wobei die Grundbelastung innerhalb von einer Stunde auf etwa 150000 UFP/ml anstieg. In der Raummitte waren durch die Verteilung der Partikel im Raum und möglicherweise durch Agglomeration zu größeren Partikeln die Spitzen nicht mehr so deutlich ausgeprägt (s. Bild 2 des Originalartikels).

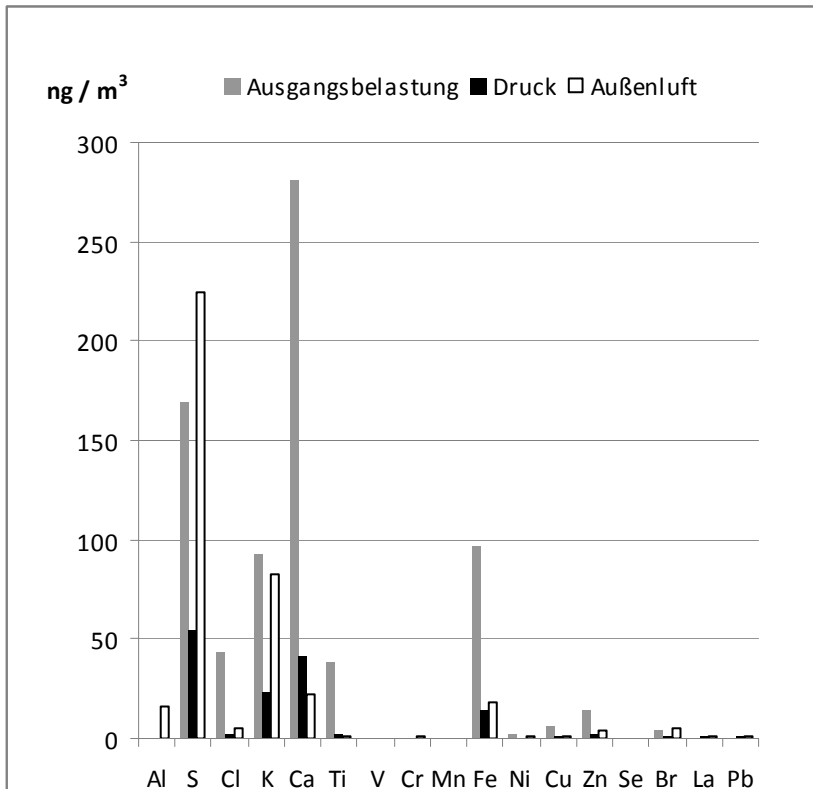
**Tabelle 2: Feinstaubgehalte, Experiment 2**

	<b>PM<sub>10</sub></b>	<b>PM<sub>2,5</sub></b>
Ausgangsbelastung	66	9,1
Druck	32	5,7
Außenluft	5	2,9

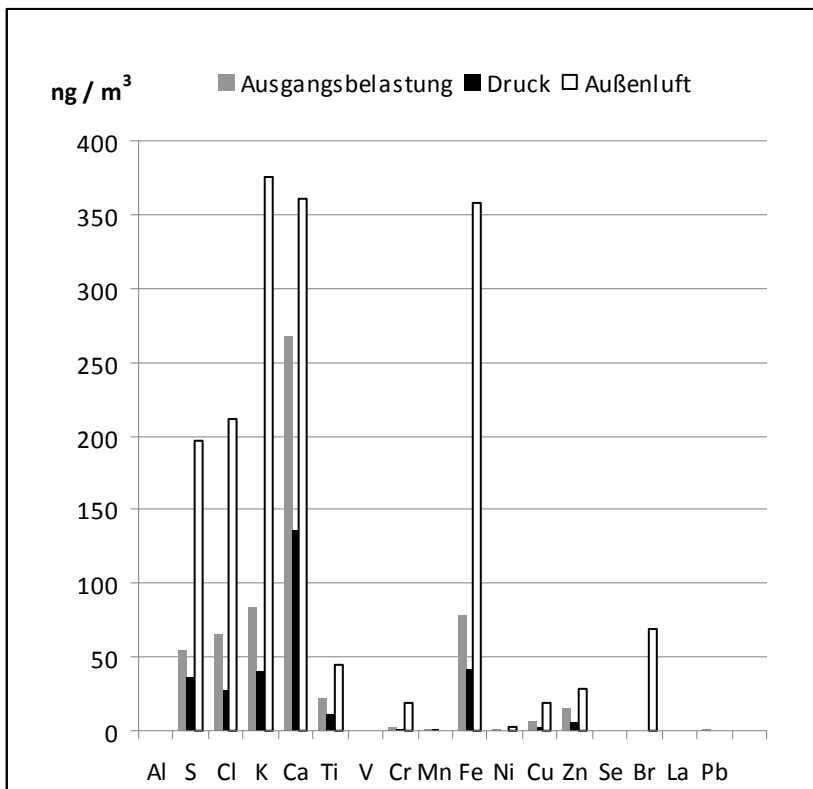
Erläuterung:  
alle Werte als arithmetisches Mittel [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

Der Gehalt der Büroluft an PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> war während des Druckens deutlich niedriger als bei der Messung der Ausgangsbelastung (s. Tabelle 2). Am Tag des Experiments herrschte regnerisches Wetter, so dass die Außenluftwerte außerordentlich niedrig lagen.

Zu Beginn des Experiments hielten sich einige interessierte Beschäftigte der Behörde in dem Büro auf, so dass bis zu 6 Personen gleichzeitig in dem relativ kleinen Raum anwesend waren. Dies erklärt die erhöhten Feinstaubgehalte der Ausgangsbelastung und macht eine Einschätzung der Feinstaubfreisetzung des Druckers schwierig. Es kann aber festgestellt werden, dass selbst eine sehr hohe Druckleistung über einen Zeitraum von einer Stunde den Feinstaubgehalt der Luft nicht über die bestehenden (PM<sub>10</sub> = 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) bzw. geplanten (PM<sub>2,5</sub> = 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) EU-Jahresmittelgrenzwerte [4] ansteigen lässt.



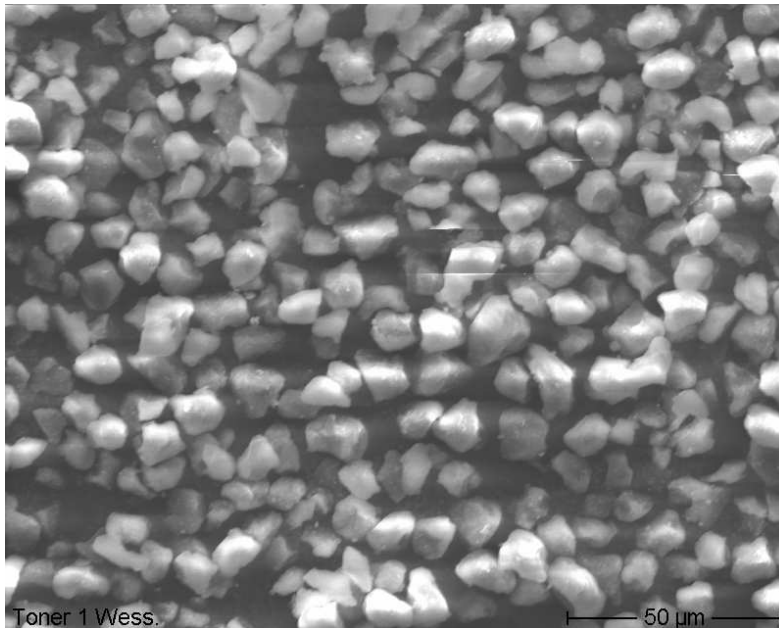
**Bild 2: Elementgehalte der Partikelfraktion 0,13 - 2 µm, Experiment 2**



**Bild 3: Elementgehalte der Partikelfraktion 2 - 16 µm, Experiment 2**



### e) Berechnung der von anorganischen Elementen erzeugten Partikelzahlen



**Bild 4: Aufnahme des Toners im Rasterelektronenmikroskop**

Titan, Chrom, Mangan und Eisen werden in Tonern als Oxide verwendet, wobei Mangan wahrscheinlich als Verunreinigung im Eisenoxid vorhanden ist und keine eigenständige Funktion erfüllt.  $\text{TiO}_2$  ist vermutlich als Nebenbestandteil im Kieselgel enthalten, das dem Toner als Rieselhilfe beigelegt ist [5]. Das Kieselgel ist im REM-Bild des Toners (s. Bild 4) als kleine helle Flecken auf der Oberfläche der kantigen Tonerpartikel zu erkennen. Eisen (als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Chrom (als  $\text{CrO}_2$ ) bestimmen die magnetischen Eigenschaften des Toners. Das Element Schwefel war während des Druckens gegenüber der Außenluftbelastung nur wenig erhöht, wogegen Brom im Druckbetrieb in auffällig erhöhter Konzentration auftrat. Erhöhte Bromgehalte wurden in der Literatur auf die FlammSchutzausrüstung von Druckgeräten zurückgeführt [6].

Wenn alles aufgefangene Titan als Titandioxid aus dem Toner stammte, entspräche die nachgewiesene Konzentration von  $2,44 \times 10^{-9} \text{ g/m}^3$  Titan einer Konzentration von  $2,44 \times 10^{-9} / 48$  (Atommasse Ti)  $\times 80$  (Molekulargewicht  $\text{TiO}_2$ ) =  $4,1 \times 10^{-9} \text{ g/m}^3$  Titandioxid.  $\text{TiO}_2$  (Rutil) hat eine Dichte von  $4,24 \text{ g/cm}^3$  oder  $4,24 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ . Ein  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm hätte ein Volumen von  $\frac{4}{3} \pi \times (1 \times 10^{-8})^3 = 4,19 \times 10^{-24} \text{ m}^3$  und damit eine Masse von  $1,78 \times 10^{-17} \text{ g}$ . Bei einer gemessenen Massenkonzentration von  $4,1 \times 10^{-9} \text{ g/m}^3$  wären also  $4,1 \times 10^{-9} / 1,78 \times 10^{-17} = 2,31 \times 10^8$  Partikel/ $\text{m}^3$  gemessen worden, was in der Anzeige des CPC einer Partikelkonzentration von 231 Partikeln/ml entspräche. Gemessen worden waren im arithmetischen Mittel 212000 Partikel/ml.

Die TiO<sub>2</sub>-Partikel hätten also etwa 0,1% der mittleren Gesamtpartikelzahl ausgemacht. Falls ein durchschnittliches TiO<sub>2</sub>-Partikel dagegen 100 nm Durchmesser hätte, hätte es ein Volumen von  $\frac{4}{3} \pi \times (5 \times 10^{-8})^3 = 5,24 \times 10^{-22} \text{ m}^3$  und eine Masse von  $2,22 \times 10^{-15} \text{ g}$ . Die gemessene Massenkonzentration von  $4,1 \times 10^{-9} \text{ g/m}^3$  entspräche in diesem Fall einer Partikelkonzentration von  $4,1 \times 10^{-9} / 2,22 \times 10^{-15} = 1,85 \times 10^6 \text{ Partikeln/m}^3$  oder etwa 2 Partikeln/ml (0,001% der mittleren gemessenen Partikelzahl).

Nach den Ergebnissen von Barthel et al. [6] und Salthammer et al. [7] kann man davon ausgehen, dass der größte Teil der emittierten UFP einen Durchmesser von etwa 40 - 70 nm hat. Deshalb wird für die Beispielrechnungen ein durchschnittlicher Partikeldurchmesser von 50 nm angenommen. Partikel mit diesem Durchmesser haben ein Volumen von  $\frac{4}{3} \pi \times (2,5 \times 10^{-8})^3 = 6,55 \times 10^{-23} \text{ m}^3$ . Daraus ergibt sich für TiO<sub>2</sub> eine Masse von  $2,78 \times 10^{-16} \text{ g}$  und bei der gemessenen Massenkonzentration von  $4,1 \times 10^{-9} \text{ g/m}^3$  eine Partikelkonzentration von  $4,1 \times 10^{-9} / 2,78 \times 10^{-16} = 1,47 \times 10^7 \text{ Partikeln/m}^3$  oder etwa 15 Partikeln/ml (~ 0,01% der mittleren gemessenen Partikelzahl).

Für das aufgefangene Chrom ( $m = 52 \text{ g/mol}$ ) bzw. CrO<sub>2</sub> ( $M = 84 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 4,89 \text{ g/cm}^3$ ) erhält man einen Anteil von 1 Partikel/ml (0,0006 %) für Partikel mit 50 nm Durchmesser. Alles aufgefangene Mangan ( $m = 55 \text{ mol/l}$ ) bzw. MnO<sub>2</sub> ( $M = 87 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 5,03 \text{ g/cm}^3$ ) ergäbe einen Anteil von 1,4 Partikeln/ml (0,0007 %) für Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm. Wenn das gesamte aufgefangene Eisen ( $7,93 \times 10^{-9} \text{ g/m}^3$ ,  $m = 56 \text{ g/mol}$ ) als Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bzw. FeO<sub>4/3</sub> ( $M = 77,33 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 5,2 \text{ g/cm}^3$ ) aus dem Toner stammte, ergäbe sich ein Anteil von 32 Partikeln (0,015 %) für Partikel mit 50 nm Durchmesser.

## f) Ergänzende Ergebnisse für VOC und SVOC, Experiment 2

Im Realraumexperiment war wie in der Prüfkammer ein deutlicher Anteil der höheren Aldehyde zu verzeichnen (s. Tabelle 1). Noch größer war mit  $90 \mu\text{g/m}^3$  der Anteil der Siloxane, die in der Prüfkammer kaum eine Rolle spielten. Da die Ausgangsbelastung mit höheren Aldehyden und Siloxanen jedoch höher war als die Raumluftbelastung während des Druckens, kann kein signifikanter Beitrag des Druckbetriebs zu dieser Belastung nachgewiesen werden.

**Tabelle 3: Carbonsäuregehalte der aufgefundenen Partikel, Experiment 2**

Substanz	UFP 0,012 - 0,13 µm		
	µg/m <sup>3</sup>		
	Ausgangsbelastung	Druck	Außenluft
Essigsäure	51	37	<b>71</b>
Propionsäure	6	3	<b>7</b>
n-Hexansäure	<b>5</b>	3	4
n-Octansäure	4	3	<b>7</b>
n-Nonansäure	10	8	<b>14</b>
<b>Σ</b>	82	58	<b>109</b>

	feine Partikel 0,13 - 2 µm		
	µg/m <sup>3</sup>		
	Ausgangsbelastung	Druck	Außenluft
Essigsäure	45	34	<b>69</b>
Propionsäure	3	3	<b>5</b>
n-Hexansäure	2	2	2
n-Octansäure	2	3	<b>5</b>
n-Nonansäure	5	11	<b>14</b>
<b>Σ</b>	59	57	<b>98</b>

	grobe Partikel 2 - 16 µm		
	µg/m <sup>3</sup>		
	Ausgangsbelastung	Druck	Außenluft
Essigsäure	44	64	<b>82</b>
Propionsäure	4	7	7
n-Hexansäure	3	4	<b>6</b>
n-Octansäure	3	5	<b>9</b>
n-Nonansäure	6	11	<b>17</b>
<b>Σ</b>	65	97	<b>127</b>

Erläuterung: Der höchste Wert einer Substanz in der jeweiligen Partikelfraktion ist fett markiert.

**Tabelle 4: Relative Anteile schwerflüchtiger organischer Stoffe in den aufgefundenen Partikeln, Experiment 2**

Substanz	UFP 0,012 - 0,13 µm		
	Ausgangsbelastung	Druck	Außenluft
Tetradecansäure	3,72	3,71	<b>5,61</b>
Pentadecansäure	3,20	2,38	<b>4,08</b>
Palmitinsäure	<b>12,27</b>	10,68	12,13
Diethylphthalat	1,07	1,40	<b>2,17</b>
Diethylhexylphthalat / Diisooctylphthalat	6,29	8,65	<b>10,68</b>
Squalen	25,19	<b>25,96</b>	0,86
Cholesterin	<b>4,19</b>	3,15	1,88

	feine Partikel 0,13 - 2 µm		
	Ausgangsbelastung	Druck	Außenluft
Tetradecansäure	4,25	<b>4,98</b>	4,53
Pentadecansäure	3,25	2,44	<b>4,17</b>
Palmitinsäure	12,29	11,41	<b>17,10</b>
Diethylphthalat	1,01	1,49	<b>1,88</b>
Diethylhexylphthalat / Diisooctylphthalat	7,21	<b>9,20</b>	6,55
Squalen	<b>27,72</b>	17,95	3,94
Cholesterin	<b>4,09</b>	3,30	1,47

	grobe Partikel 2 - 16 µm		
	Ausgangsbelastung	Druck	Außenluft
Tetradecansäure	3,20	<b>5,53</b>	4,81
Pentadecansäure	2,88	3,78	<b>4,90</b>
Palmitinsäure	12,57	14,81	<b>15,71</b>
Diethylphthalat	<b>1,16</b>	0,95	0,00
Diethylhexylphthalat / Diisooctylphthalat	<b>9,05</b>	7,20	7,10
Squalen	<b>33,37</b>	10,98	11,61
Cholesterin	2,48	<b>2,57</b>	1,82

Erläuterungen:

Einheit: Fläche der Substanzpeaks in % der Gesamtfläche des Full-Scan-Chromatogramms

Der höchste Wert einer Substanz in der jeweiligen Partikelfraktion ist fett markiert.

In den auf den Aluminiumwafern aufgefundenen Partikeln wurden die Gehalte an Carbonsäuren (s. Tabelle 3) und an weiteren schwerflüchtigen Substanzen (s. Tabelle 4) bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass der Carbonsäuregehalt aller Partikelfraktionen von der Außenluft dominiert wird, so dass ein Beitrag des Druckvorgangs zu dieser Belastung nicht nachweisbar ist. Dies gilt ebenfalls für die in den Partikeln enthaltenen Phthalate. Interessant ist der gegenüber der Außenluft stark erhöhte Anteil von Squalen und Cholesterin in den Partikeln der Büroluft, der auf die Anwesenheit von Personen im Raum zurückzuführen sein dürfte. Ein Beitrag des Druckvorgangs an sich ist ebenfalls nicht nachzuweisen.

**Tabelle 5: VOC - Gehalte der Materialproben**

Substanz	Materialproben				
	[µg/kg]				
	Toner	Papier 1	Papier 2	Papier 3	Papier 4
n-Tridecan	23	4	26	8	6
n-Tetradecan	34	13	53	25	18
n-Pentadecan	<	35	43	16	10
n-Hexadecan	<	67	53	26	16
<b>Σ Alkane*</b>	<b>393</b>	<b>216</b>	<b>278</b>	<b>140</b>	<b>107</b>
Benzol	<	<	<	<	<
Toluol	553	22	12	14	16
m-/p-Xylol	116	<	<	<	<
o-Xylol	63	<	<	<	<
Styrol	219	2	<	<	<
<b>Σ Aromaten*</b>	<b>1096</b>	<b>25</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	39	3	3	3	3
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	37	9	7	8	5
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	n	n	n	n	n
<b>Σ Siloxane*</b>	<b>200</b>	<b>25</b>	<b>17</b>	<b>26</b>	<b>16</b>
1-Butanol	294	24	92	13	17
2-Ethyl-1-hexanol	80	17	32	33	19
<b>Σ Alkohole*</b>	<b>397</b>	<b>47</b>	<b>124</b>	<b>46</b>	<b>36</b>
Methacrylsäuremethylester	47	<	<	<	<
<b>Σ Ester einwertiger Alkohole*</b>	<b>146</b>	<b>&lt;</b>	<b>&lt;</b>	<b>&lt;</b>	<b>2</b>
n-Pentanal	<	30	16	25	22
n-Hexanal	109	208	71	77	141
n-Heptanal	47	13	14	7	8
n-Octanal	75	18	12	9	12
n-Nonanal	212	66	36	25	25
n-Decanal	107	17	11	16	10
Benzaldehyd	115	15	10	7	7
<b>Σ höhere Aldehyde*</b>	<b>778</b>	<b>392</b>	<b>178</b>	<b>178</b>	<b>230</b>
Ethylenglycol	819	<	<	15	<
1,2-Propylenglycolmonomethylether	2930	<	<	<	18
<b>Σ Glycole, Glycolether, Glycolester*</b>	<b>3930</b>	<b>&lt;</b>	<b>&lt;</b>	<b>15</b>	<b>22</b>
3-Octen-2-on	≠	≠	≠	≠	≠
Acetophenon	69	5	<	3	<
2,6-Di-t-butyl-1,4-benzochinon	≠	≠	≠	≠	≠
<b>Σ Terpene*</b>	<b>153</b>	<b>13</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>0</b>
<b>TVOC*</b>	<b>7560</b>	<b>725</b>	<b>623</b>	<b>431</b>	<b>430</b>

Erläuterungen:

\* : in der Summe sind weitere nicht einzeln aufgeführte Verbindungen enthalten

n : im Analysenbericht des Labors keine Angaben;  
Einzelstoffe: im Full-scan-Chromatogramm nachgewiesen  
< : unterhalb der Bestimmungsgrenze  
≠ : auch im Full-scan-Chromatogramm nicht nachgewiesen

Im Vergleich der VOC-Gehalte des Toners (Tabelle 5) mit den VOC-Gehalten der Raumluft im Experiment 2 und der Prüfkammerluft im Experiment 1 (Tabelle 1) fällt auf, dass der hohe Gehalt des Toners an Aromaten, insbesondere Toluol und Styrol, sowie der sehr hohe Gehalt des Toners an Ethylenglycol und vor allem an 1,2-Propylenglycolmonomethylether selbst bei sehr hoher Druckleistung nicht zu einer signifikanten Belastung der Luft mit diesen Stoffen führt. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, wie wenig Toner tatsächlich auf ein Blatt Papier gedruckt wird. Ein Blatt DIN-A4 hat eine Fläche von  $0,21 \times 0,297 = 6,24 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ . Davon werden bei dem verwendeten Druckmuster wie in durchschnittlichen Texten nur 5 % =  $3,12 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  bedruckt. Bei einer angenommenen Dicke der Tonerschicht von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  [8] vor dem Aufschmelzen benötigt diese Fläche  $3,12 \times 10^{-8} \text{ m}^3$  Toner. Der Toner hat laut Sicherheitsdatenblatt [9] eine Schüttdichte von  $1,2 \text{ g/ml}$ . Damit beträgt die gesamte pro Blatt aufgetragene Tonermasse  $3,12 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \times 1,2 \times 10^6 \text{ g/m}^3 = 3,74 \times 10^{-2} \text{ g}$  oder  $3,74 \times 10^{-5} \text{ kg}$ . Im Experiment 2 wurden bei einem Druck von insgesamt ca. 800 Blatt also insgesamt ca. 30 g Toner aufgeschmolzen, in dem laut Tabelle 5  $2930 \text{ }\mu\text{g/kg}$  1,2-Propylenglycolmonomethylether enthalten sind. Daher konnten in diesem Experiment nicht mehr als  $2,93 \times 10^{-3} \text{ g/kg} \times 3 \times 10^{-2} \text{ kg} = 8,79 \times 10^{-5} \text{ g}$  oder  $87,9 \text{ }\mu\text{g}$  1,2-Propylenglycolmonomethylether freigesetzt werden. In der Raumluft (ca.  $25 \text{ m}^3$ ) und über die gesamte Druckzeit verteilt ergibt dies eine Konzentration, die unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  liegt. Dies gilt schon für denjenigen flüchtigen Stoff, dessen Gehalt im Toner mit weitem Abstand der Höchste ist. Alle anderen im Toner enthaltenen VOC sind jeweils nur zu einem Bruchteil des Gehalts an 1,2-Propylenglycolmonomethylether vorhanden und können deswegen erst recht nicht in der Raumluft nachgewiesen werden.

Tatsächlich kann beim Drucken aus dem Papier sehr viel mehr an VOC freigesetzt werden als aus dem Toner. Bei einer Fläche von  $6,24 \times 10^{-2} \text{ m}^2$  pro Blatt und 800 gedruckten Seiten beträgt die insgesamt beim Drucken erhitzte Fläche ca.  $50 \text{ m}^2$ , die bei einer Grammaturn von  $80 \text{ g/m}^2$  eine Papiermasse von ca. 4 kg ergibt. In dieser Papiermasse ist laut Tabelle 4 z.B. eine freisetzbare Menge von  $4 \text{ kg} \times 208 \text{ }\mu\text{g/kg} = 832 \text{ }\mu\text{g}$  n-Hexanal enthalten. Die gleichzeitig aus dem Toner freisetzbare Menge an n-Hexanal beträgt dagegen nur  $0,03 \text{ kg} \times 109 \text{ }\mu\text{g/kg} = 3,27 \text{ }\mu\text{g}$  oder 0,4 % der aus dem Papier freisetzbaren Menge.

Ein Blatt Papier wiegt  $6,24 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \times 0,08 \text{ kg/m}^2 = 5 \times 10^{-3} \text{ kg}$ . Daraus können im vorliegenden Beispiel (Papier 1)  $5 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 725 \times 10^{-6} \text{ g/kg} = 3,63 \times 10^{-6} \text{ g}$  VOC freigesetzt werden.

Für den Toner erhält man mit dem genutzten Druckmuster  $3,12 \times 10^{-8} \text{ m}^3$  bzw.  $3,74 \times 10^{-5} \text{ kg}$  Toner pro Blatt, aus denen  $3,74 \times 10^{-5} \text{ kg} \times 7560 \times 10^{-6} \text{ g/kg} = 2,83 \times 10^{-7} \text{ g VOC}$  pro Blatt freigesetzt werden können. Die insgesamt freisetzbaren  $3,91 \times 10^{-6} \text{ g VOC}$  pro Blatt ergeben bei einer angenommenen durchschnittlichen Dichte von  $0,8 \times 10^6 \text{ g/m}^3$  ein Volumen von  $4,89 \times 10^{-12} \text{ m}^3$  und damit  $7,5 \times 10^{10}$  Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm. Gemessen wurden im Experiment 1 durchschnittlich  $12,35 \times 10^9$  Partikel pro gedruckter Seite.

### g) Ergänzende Ergebnisse für Schwermetalle im Staub, Experiment 2

Zusätzlich wurden in dem Büro, in dem sich der untersuchte Drucker befand, sowie in 5 weiteren Räumen der Behörde (mit dem gleichen Druckermodell, mit einem anderen Druckermodell oder ganz ohne Druckbetrieb, mit Teppichboden oder glattem Bodenbelag) jeweils Proben des dort in wenig gereinigten Nischen vorhandenen Staubs gesammelt. Diese Proben wurden auf ihren Schwermetallgehalt untersucht, um Hinweise auf mögliche Belastungen durch eventuell in der Vergangenheit freigesetzten Tonerstaub zu erhalten.

**Tabelle 6: Bestimmung des Schwermetallgehaltes der Staubproben weiterer Räume, Experiment 2**

Element	Toner	R1a	R1b	R2	R3	R4	R5	R6	Vergleich: Schwermetalle im Innenraum, 90. Perzentil [10]
Antimon	<	19	10	4	5	6	2	3	< 10 *
Arsen	<	<	<	<	1	1	1	1	2,56
Blei	<	22	22	19	45	38	22	24	170
Cadmium	<	<	<	0,5	0,5	0,5	<	<	5,43
Chrom	730	80	70	52	88	78	72	80	150
Cobalt	4	3	2	2	3	3	3	3	< 10 *
Kupfer	4	112	146	68	112	132	360	108	455
Nickel	2	12	160	8	20	28	14	11	70,1
Quecksilber	<	<	0,2	0,6	1,2	0,8	0,4	0,4	1,04
Thallium	<	<	<	<	<	<	<	<	< BG *
Zink	15	215	375	265	405	670	385	345	1130
Zinn	85	20	15	15	5	15	5	5	35,9

Erläuterungen:

Einheiten: [mg/kg]

BG: Bestimmungsgrenze

<: kleiner Bestimmungsgrenze

\*: Erfahrungswert der Anbus Analytik GmbH, Fürth, laut Laborbericht vom 21.06.2013

R1: untersuchter Büroraum, a/b: Probenahme an zwei verschiedenen Tagen

R2: Nebenraum zu R1 ohne Drucker

R3: vergleichbarer Raum mit Drucker Samsung ML-3471

R4: Besprechungsraum ohne Drucker  
R5: Büroraum ohne Nadelfilz mit anderem Druckerfabrikat  
R6: wie R5 mit Drucker Samsung ML-3471

Die Analyse des im untersuchten Büroraum (s. Tabelle 6, R1) und in weiteren Räumen (R2-R6) des gleichen Gebäudes abgelagerten Staubs lässt keine Schwermetallbelastung erkennen, die mit eventuell freigesetztem Tonerstaub in Verbindung gebracht werden könnte. Fast alle Proben zeigen Schwermetallgehalte, die deutlich unterhalb der in Innenräumen zu erwartenden Konzentrationen [10] liegen. Lediglich die Antimonbelastung im untersuchten Büroraum R1 und die Quecksilberbelastung im Raum R3 liegen über den Referenzwerten. In beiden Räumen wurde der Drucker Samsung ML-3471ND betrieben, dessen Toner aber weder Antimon noch Quecksilber enthält. Auch der Nickelbefund bei der zweiten Messung im untersuchten Büroraum (R1b) liegt deutlich über dem Referenzwert. Da der Toner aber Nickel nur in Spuren enthält und darüber hinaus der Nickelbefund bei der ersten Messung (R1a) wesentlich niedriger lag, kann es sich bei der zweiten Messung nur um einen Zufallsbefund handeln, der nicht im Zusammenhang mit Toner steht.



### h) Ergänzende Ergebnisse für Experiment 3

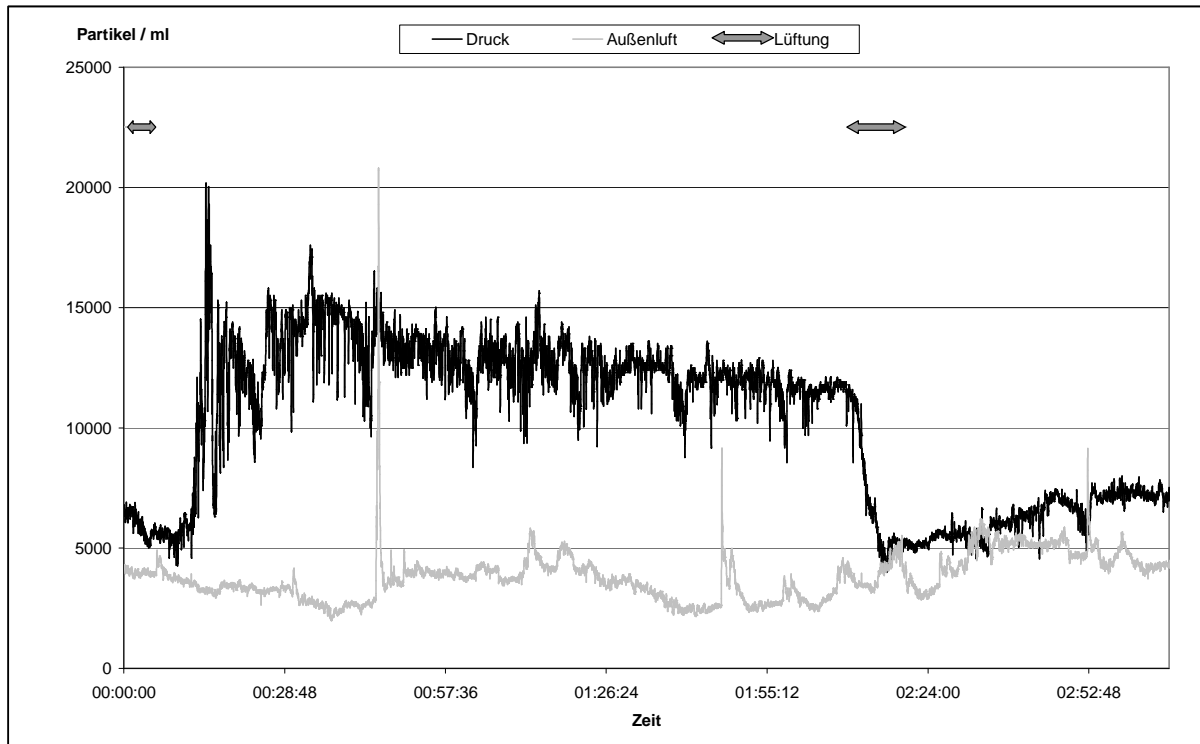


Bild 5: Vergleich UFP Innenraumluf / Außenluft Experiment 3, Papier 2

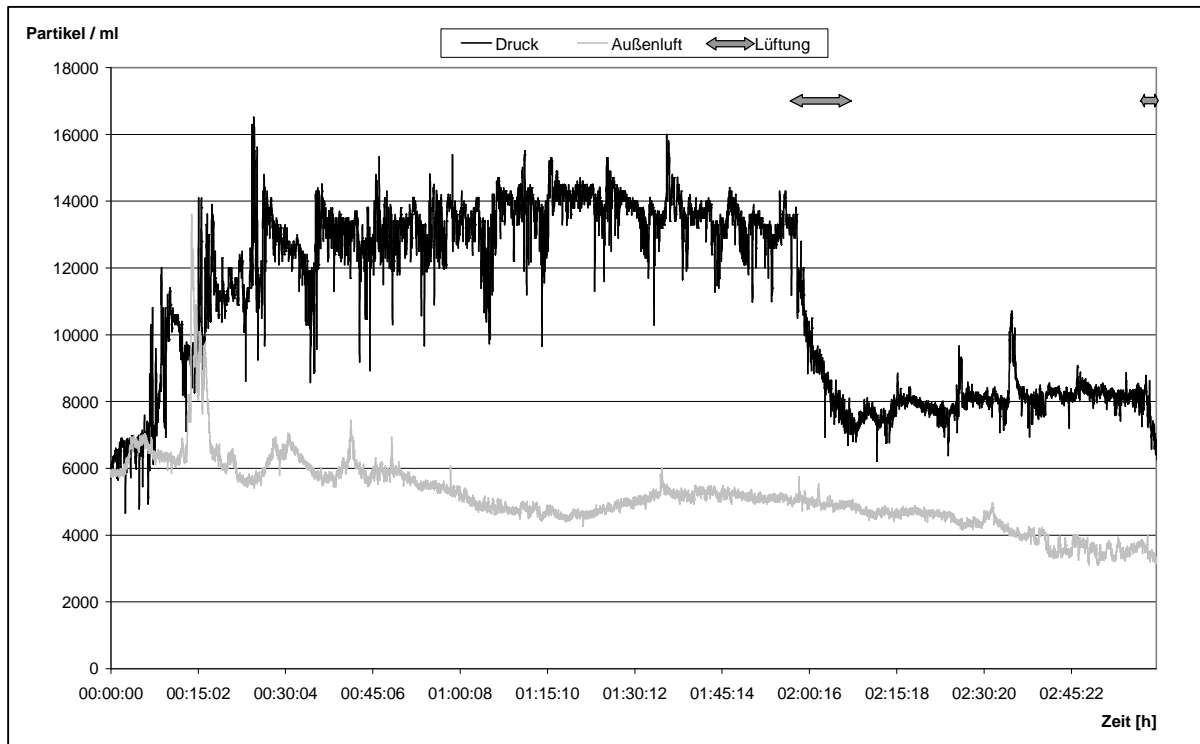
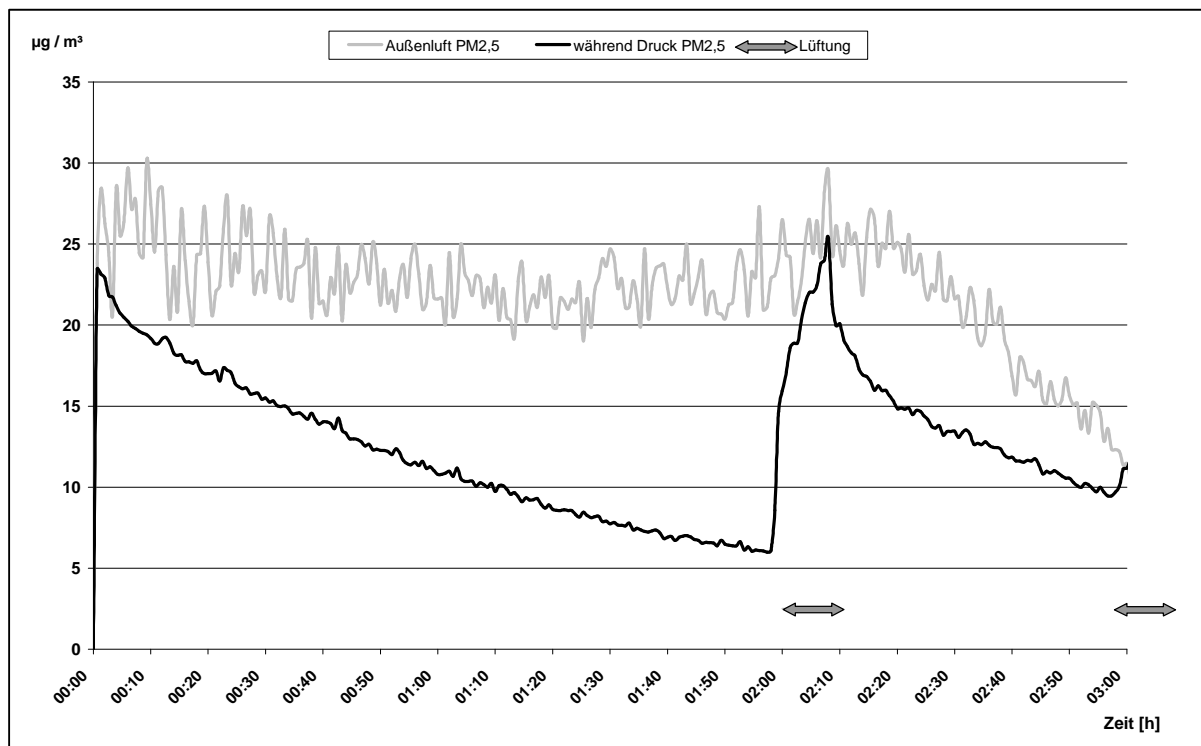
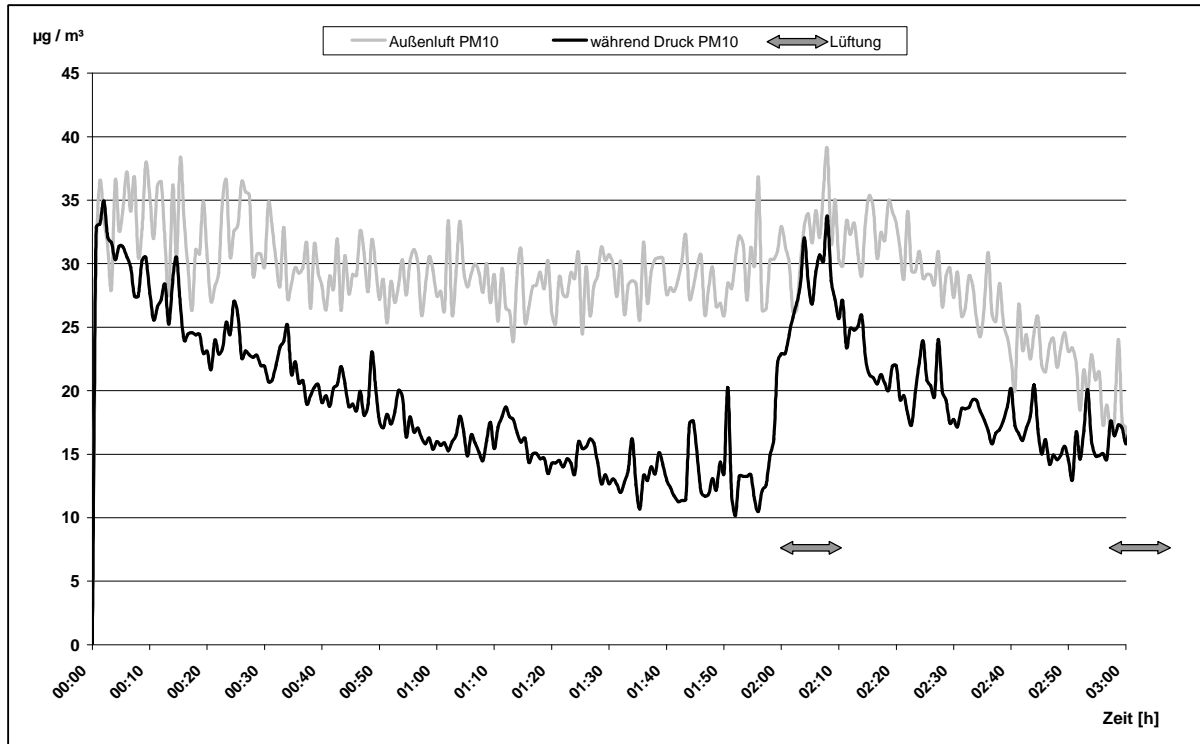


Bild 6: Vergleich UFP Innenraumluf / Außenluft Experiment 3, Papier 3

Je nach der verwendeten Papiersorte bildete sich in der Raummitte, etwa 2 m vom Drucker entfernt, nach einiger Zeit eine Grundbelastung von ca. 8000 UFP/ml (Papier 4, Bild 4 des Originalartikels) bis ca. 15000 UFP/ml (Papier 2, Bild 5) aus. Am Beginn des Drucks ist jeweils deutlich eine Emissionsspitze („initial burst“) zu erkennen. Die UFP-Spitzenwerte in der Außenluft entstanden durch Raucher in etwa 10 m Entfernung (Bild 5), durch Baum- pflegearbeiten mit einer Motorsäge in etwa 200 m Entfernung (Bild 6) und durch Autos, die in etwa 5 - 50 m Entfernung von dem etwa 5 m unterhalb des Messpunkts gelegenen Parkplatz fahren (Bild 4 des Originalartikels).

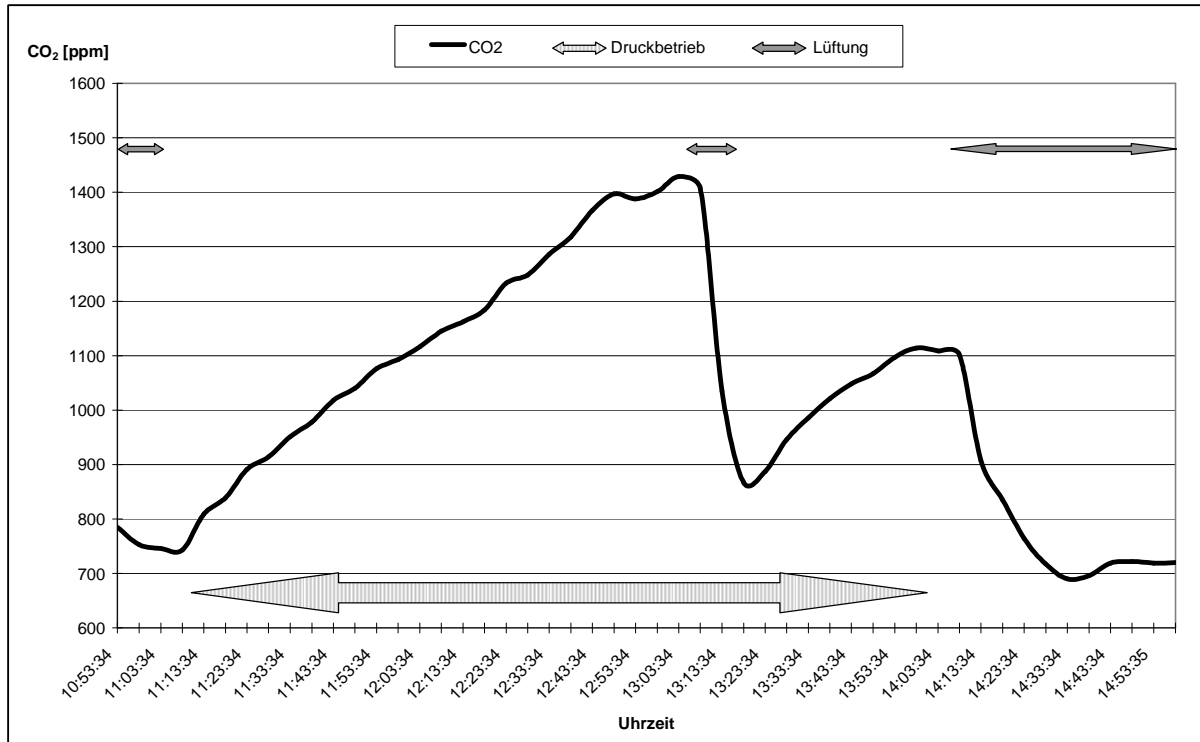


**Bild 7: Vergleich PM<sub>2,5</sub> Innenraumluft / Außenluft Experiment 3, Papier 3**



**Bild 8: Vergleich PM<sub>10</sub> Innenraumlufte / Außenluft Experiment 3, Papier 3**

Auch die Feinstaubbelastung der Raumlufte wurde im Druckbetrieb praktisch nicht beeinflusst. Für PM<sub>2,5</sub> wurde wie von Salthammer et al. [7] beim Drucken eine klassische Sedimentationskurve erhalten, die beim Lüften kurzzeitig wieder auf den Wert der Außenluftbelastung anstieg (s. Bild 7). Dies bedeutet, dass beim Drucken praktisch überhaupt kein Feinstaub der Fraktion PM<sub>2,5</sub> freigesetzt wurde. Auch im Fall der Feinstaubfraktion PM<sub>10</sub> (s. Bild 8) ist die Sedimentationskurve noch deutlich zu erkennen. Sie wird überlagert von einer Feinstruktur von Spitzen, die jeweils einen Anstieg der Partikelkonzentration um etwa 5 - 10 µg/m<sup>3</sup> bedeuten und in erster Näherung den im Abstand von 10 Minuten durchgeführten Druckaufträgen zugeordnet werden können. Dementsprechend kann man von einer geringen Emission von Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 2,5 µm und 10 µm ausgehen. Die Emission reicht nicht aus, um die Sedimentation auszugleichen, weshalb der PM<sub>10</sub> - Gehalt der Raumlufte trotz Druckbetrieb ständig sinkt. Wie das Experiment 2 gezeigt hat, können die emittierten Partikel nicht dem Toner zugeordnet werden. Es könnte sich daher bei diesen Partikeln um Papierabrieb handeln. Insgesamt wird deutlich, dass die Feinstaubbelastung der Raumlufte durch die Außenluftzufuhr bestimmt und durch den Druckvorgang praktisch nicht beeinflusst wird.



**Bild 9: CO<sub>2</sub> - Gehalt der Innenraumluf, Experiment 3, Papier 3**

Die Messung des CO<sub>2</sub>-Gehalts der Raumluf (s. Bild 9) zeigt, dass die Lüftung nicht erst nach 2 Stunden, sondern bereits erheblich früher hätte erfolgen müssen. Nach der intensiven Lüftung über 10 Minuten stieg der CO<sub>2</sub>-Gehalt schnell an, so dass bald wieder eine Lüftung notwendig gewesen wäre. In dem vor 3 Jahren nach dem aktuellen energetischen Standard renovierten und relativ großen Büro (ca. 70 m<sup>3</sup>) war während der Messungen nur eine Person anwesend. Diese Beobachtungen und der nach der Lüftung deutlich schwächere Anstieg der UFP-Belastung der Raumluf (s. Bild 5 und Bild 6) zeigen, dass die für einen einwandfreien CO<sub>2</sub>-Gehalt notwendige Lüftung offensichtlich ausreicht, um die Raumlufbelastung mit UFP beim Drucken mit dem Samsung ML-3471ND annähernd auf dem Niveau der Außenluftbelastung zu halten. Der natürliche Luftaustausch in modernen Gebäuden ist so gering, dass ein konsequentes Lüftungsregime erforderlich ist. Dauerhaft eingesetzte einfache Messgeräte („CO<sub>2</sub>-Ampeln“), die auch recht preiswert z.B. als USB-Sticks im Handel sind, können dabei eine große Hilfe sein.

**Tabelle 7: VOC - Raumlufthalte Experiment 3**

Substanz	Experiment 3			
	[µg/m <sup>3</sup> ]			
	Ausgangs- belastung	Druck Papier 2	Druck Papier 3	Druck Papier 4
n-Tridecan	<	1	1	<
n-Tetradecan	1	1	1	1
n-Pentadecan	1	1	1	1
n-Hexadecan	1	1	1	1
<b>Σ Alkane*</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>7</b>
Benzol	<	<	<	<
Toluol	1	2	4	4
m-/p-Xylol	2	2	4	2
o-Xylol	1	1	1	1
Styrol	4	2	3	3
<b>Σ Aromaten*</b>	<b>14</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>12</b>
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	2	1	1	1
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	1	1	1	1
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	n	n	n	n
<b>Σ Siloxane*</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
1-Butanol	11	8	10	10
2-Ethyl-1-hexanol	3	2	4	4
<b>Σ Alkohole*</b>	<b>17</b>	<b>12</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
Methacrylsäuremethylester	<	<	<	<
<b>Σ Ester einwertiger Alkohole*</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
n-Pentanal	2	2	2	2
n-Hexanal	5	5	6	7
n-Heptanal	1	1	1	1
n-Octanal	1	1	1	1
n-Nonanal	2	2	3	3
n-Decanal	<	<	<	<
Benzaldehyd	3	1	3	3
<b>Σ höhere Aldehyde*</b>	<b>15</b>	<b>13</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
Ethylenglycol	<	<	<	<
1,2-Propylenglycolmonomethylether	2	1	1	1
<b>Σ Glycole, Glycolether, Glycolester*</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
3-Octen-2-on	≠	≠	≠	≠
Acetophenon	1	1	1	1
2,6-Di-t-butyl-1,4-benzochinon	≠	≠	≠	≠
<b>Σ Terpene*</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>TVOC*</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>110</b>	<b>100</b>

Erläuterungen:

- \* : in der Summe sind weitere nicht einzeln aufgeführte Verbindungen enthalten
- n : im Analysenbericht des Labors keine Angaben;  
    Einzelstoffe: im Full-scan-Chromatogramm nachgewiesen
- < : unterhalb der Bestimmungsgrenze
- ≠ : auch im Full-scan-Chromatogramm nicht nachgewiesen

Im Experiment 3 wurde die Erfahrung aus Experiment 2 bestätigt, wonach selbst bei einer deutlich wahrnehmbaren Geruchsentwicklung durch das Drucken kein signifikanter Einfluss des Druckens auf die VOC-Belastung der Raumluft nachweisbar ist (s. Tabelle 7). Mit allen drei benutzten Papiersorten blieb die Belastung deutlich unter dem hygienisch unbedenklichen Zielwert der IRK. Sämtliche Messwerte sind sowohl absolut als auch im Vergleich zur Ausgangsbelastung völlig unauffällig.

## **i) Zusammenfassung**

Insgesamt kann an Hand der vorliegenden Experimente festgestellt werden, dass der Samsung ML-3471ND nach den heute geltenden Prüfanforderungen das Umweltzeichen „Blauer Engel“ nicht erhalten würde. Selbst bei sehr hoher Druckleistung, erst recht aber bei einer praxisnahen Nutzung trat dennoch keine gesundheitlich bedenkliche Emission von organischen Stoffen oder Metallen auf. Es liegen insbesondere keine Hinweise vor, dass aus dem Gerät Stoffe freigesetzt werden, die eine Entstehung von Krebserkrankungen plausibel begründen könnten. Der Drucker setzt im Druckbetrieb kein Tonerpulver frei. Die beim Drucken erzeugten UFP sind auf die Kondensation von VOC zurückzuführen, die zum größten Teil beim Aufschmelzen des Toners aus dem Papier ausgeheizt werden. Eine für den erträglichen CO<sub>2</sub>-Gehalt der Raumluft sowieso notwendige regelmäßige Lüftung kann die durch das Drucken entstehende UFP-Belastung der Raumluft auf Werte auf dem Niveau der Außenluftbelastung begrenzen.

## **Beiträge der Autoren**

BV: Entwurf des Manuskripts, Sichtung der Literatur, Konzeption und Durchführung Experiment 3; UF: Durchführung der TXRF-Untersuchungen im Experiment 2; HG und AG: Konzeption und Durchführung Experiment 1; MW: Konzeption und Durchführung Experiment 2. Die Autoren danken Herrn Philipp Ranke für die Unterstützung bei der Durchführung des Experiments 2.

Die Autoren haben keine geschäftlichen Beziehungen zu Herstellern der untersuchten Gegenstände und keine weiteren Interessenskonflikte.

## Literatur

- [1] *Fittschen, U.E.A., Hauschild, S., Amberger, M.A., Lammel, G., Strelt, C., Förster, S., Wobrauschek, P., Jokubonis, C., Pepponi, G., Falkenberg, G., Broekaert, J.A.C.*: A new technique for the deposition of standard solutions in total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) using pico-droplets generated by inkjet printers and its applicability for aerosol analysis with SR-TXRF, *Spectrochim. Acta B* 61 (2006), S. 1098-1104.
- [2] *Fittschen, U.E.A., Bings, N.H., Hauschild, S., Förster, S., Kiera, A.F., Karavani, E., Frömsdorf, A., Thiele, J.*: Characteristics of Picoliter Droplet Dried Residues as Standards for Direct Analysis Techniques, *Anal. Chem.* 80 (2008), S. 1967-1977.
- [3] *Fittschen, U.E.A., Santen, M., Rehmers, A., Durukan, I., Wesselmann, M.*: Indoor Aerosol Determination with Respect to a Soiling Phenomenon in Private Residences, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013), S. 608-615.
- [4] <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschaedstoffe/feinstaub>, abgerufen am 06.12.2013.
- [5] *Galliford, G.J.*, The Anatomy of a Toner, <http://www.gallifordconsulting.com/The%20Anatomy%20of%20a%20Toner.pdf>, abgerufen am 09.12.2013.
- [6] *Barthel, M., Pedan, V., Hahn, O., Rothhardt, M., Bresch, H., Jann, O., Seeger, S.*: XRF-Analysis of Fine and Ultrafine Particles Emitted from Laser Printing Devices, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011), S. 7819-7825.
- [7] *Salthammer, T., Schripp, T., Uhde, E., Wensing, M.*: Aerosols generated by hardcopy devices and other electrical appliances, *Environmental Pollution* (2012), Nr. 169, S. 167-174.
- [8] *Kipphan, H.* (Herausgeber), *Handbuch der Printmedien*, 1. Aufl., Berlin: Springer 2000, S. 719.
- [9] [http://www.syspac.de/samsung/datenblaetter/msds\\_ml-d3470a\\_ml-d3470b\\_ml-d3477b.pdf](http://www.syspac.de/samsung/datenblaetter/msds_ml-d3470a_ml-d3470b_ml-d3477b.pdf), abgerufen am 09.12.2013.
- [10] *Riehm, G.*, *Schwermetalle im Innenraum*, 1. Auflage, Frankfurt: Wissenschaftsverlag Dr. Wigbert Maraun 1994.